

黑火药与现代化学推进剂

岳国粹

摘 要

本文论述了黑火药的三大组分在现代化学推进剂发展中的重要作用。黑火药是最原始的复合固体推进剂。现代化学推进剂,无论是液体推进剂或固体推进剂,都可看作是黑火药的进一步发展。并简要地介绍了复合固体推进剂的发展过程和今后的发展趋势。

主题词: 黑火药, 推进剂, 复合推进剂, 述评

黑火药(简称火药)是我国的四大发明之一。它是在公元600年前后(唐朝初年)由炼丹家孙思邈发明的。十三世纪传入欧洲,是最原始的复合固体推进剂。现代化学推进剂是在黑火药的基础上逐渐发展和扩大的。

黑火药由硝酸钾(氧化剂)、硫黄(粘合剂)和木炭(还原剂)三大组分制成。现代化学推进剂按其物理状态来分,有液体推进剂和固体推进剂两类。现代固体推进剂(包括烟火剂,复合固体推进剂、双基推进剂、改性双基推进剂和复合改性(交联)双基推进剂)所用的三大组分,与黑火药的极为相似,只是品种不同而已。所以说,现代化学推进剂是黑火药的进一步发展和扩大。研究黑火药与现代化学推进剂的关系,以及黑火药在现代化学推进剂发展中的作用,对继承我国科学遗产和进一步发展现代化学推进剂,都有重要的指导意义和现实意义。

一、黑火药对现代化学推进剂的重要贡献

从化学的观点来看,无论是黑火药还是现代化学推进剂,都是由氧化剂和还原剂(或燃烧剂)两大组分组成的。而氧化剂与还原剂是互相对立的,应分开储存。混在一起要发生化学反应,要燃烧的。混在一起而不发生化学反应,不燃烧,比较稳定,显然是有条件的。液体火箭用的液体推进剂,氧化剂与还原剂分开储存,分别喷入同一燃烧室燃烧。固体火箭用的固体推进剂与液体火箭用的不同,氧化剂与还原剂混在一起,通过粘合剂的作用,制成所需要的药形放入燃烧室,在点火之前是比较稳定的,可以安全运输,不会燃烧。这种固体推进剂在燃烧室内不发生化学反应,显然是有条件的。黑火药的发明,揭示了用硫黄作粘合剂,能把硝酸钾和木炭粘在一起,制成大小不同的颗粒物(火药)不会发生化学反应,并可安全储存和运输的条件,为发展现代化学推进剂,特别是固体推进剂,不仅奠定了理论基础,而且提供了制作工艺与方法。

从选用硫黄,而不用其它化合物作为硝酸钾和木炭的粘合剂,可以看出:当时对硫黄的化学性质已有较深的了解、即硫黄对硝酸钾来说是还原剂,对木炭来说又是氧化剂。这就是说,硫黄在黑火药中既可作氧化剂,又可作还原剂,还是粘合剂,的确是一种多功能材料。

现代化学推进剂中的单基推进剂、单基药、双基药以及复合固体推进剂选用的含能粘合剂、含能增塑剂和多功能助剂等等都可看作是硫黄在黑火药中的多功能作用的进一步发展。或者说现代化学推进剂的出现，从硫黄在黑火药中的多功能作用得到的启示是相当大的。

从选用硫黄作粘合剂还可看出：当时对硫黄的物理性能也有较深的了解。虽然，对硫黄在固态时有好几种变体，主要是正交硫和单斜硫，正交硫的熔点为 112.8°C ，单斜硫的熔点为 118.5°C ，了解还不明了，但已知道硫黄受热 (114.5°C) 可熔化为淡黄色易流动的液体，当温度再高时 (444.6°C) 可变为气体。黑火药发明者成功地运用了这一特性，将硝酸钾和木炭粘在一起，并制作成大小不同的颗粒物(火药)，解决了黑火药的制造工艺，这就为现代固体推进剂制造工艺的解决指出了方向。例如沥青固体推进剂的出现，用过氯酸钾作氧化剂，用沥青作粘合剂，利用沥青在温度高时变为液体这一特性制成的。又如聚氯乙烯固体推进剂，用过氯酸铵作氧化剂，用聚氯乙烯和增塑剂作粘合剂，利用聚氯乙烯和增塑剂在高温(约 $160\sim 170^{\circ}\text{C}$) 塑化成为流体这一特性制成的。现代复合固体推进剂用液体聚合物作粘合剂，单基药利用硝化棉溶解于挥发性溶剂进行造粒工艺，双基药利用硝化棉与硝化甘油可以塑化成为均质的固体等等，均可看作是黑火药的制造工艺的进一步发展。

通常用单位时间内燃烧每千克化学推进剂所产生的推力(即比冲)来评价化学推进剂的能量。用现代比冲公式计算，黑火药的比冲虽然比较低，约 $784\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ ，但各组分的重量百分比用量，即硝酸钾为75分，硫黄为10分，木炭为15分，与按照化学方程式：



计算， KNO_3 为75%，木炭为13.3%，硫黄为11.8%，是很接近的。这也说明黑火药的配方是合理的，可变的范围很小，反映了我国当时的化学水平，特别是对化学平衡原理的认识是相当高的。正因为这个缘故，用作黑火药的原料，硝酸钾、硫黄和木炭的规格要求是很严的。现代复合固体推进剂所用原材料的规格要求也是很严的，也可以说是从黑火药借鉴来的。

黑火药的另一特点是原料来源丰富，成本较低，虽然发明它已有千余年，但至今仍有生命力，其他的火药还不能完全取代它，仍然是点火药和烟火药的重要原料。这一点也是现代化学推进剂值得借鉴的。

二、现代化学推进剂

现代化学推进剂主要有两大类，即液体推进剂和固体推进剂。从化学推进剂的发展史来看，先固体推进剂(黑火药)，后液体推进剂，再到固体推进剂。同火箭的发展史一样，先固体火箭，后液体火箭，再到固体火箭相互促进，共同发展。其他火箭用的化学推进剂，基本上是由固体推进剂和液体推进剂派生出来的，如固液推进剂，贫氧推进剂等等，此处不专门讨论。

现代化学推进剂如按主要成分来分，有单组分，双组分，和多组分三类推进剂。

单组分推进剂的特点是在同一组分中既有氧化剂基团，又有还原剂基团。例如过氧化氢，环氧乙烷和硝化棉等。用硝化棉制成的发射药，又称单基药。当然，也有不含氧化基团的化合物，如无水肼，也可作单基推进剂。它是利用催化分解原理产生工质的。对单基推进剂的要求是：不需另加氧化剂就可以分解、燃烧、放出能量，在正常条件下是稳定的，点燃后立即分解。这些条件是严格的，一般不易满足。为了克服这些矛盾，常在单组分推进剂中

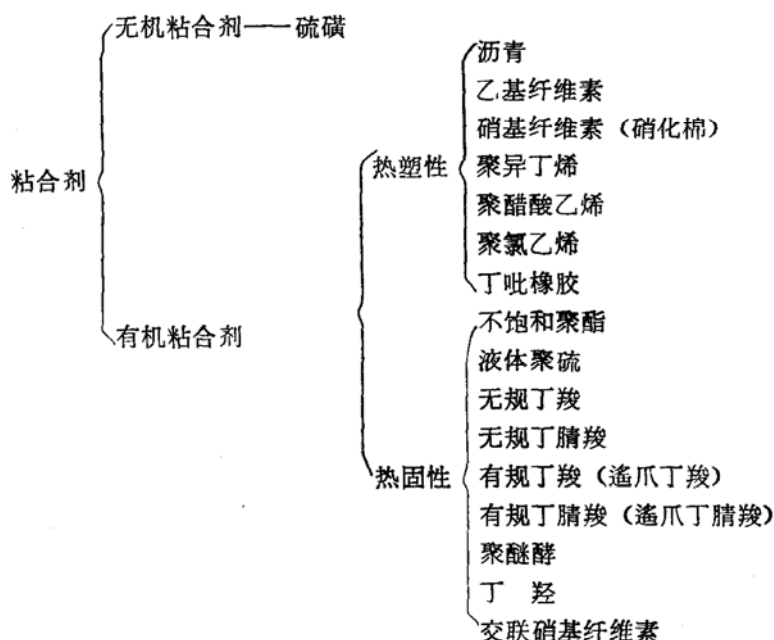
加入少量的催化剂或钝化剂，所以，真正的单组分推进剂是很少见的，至少也有两组分。

双组分推进剂一般是指用氧化剂和还原剂两组分制成的推进剂。如液氧与液氢推进剂，四氧化二氮与偏二甲肼推进剂，煤油与液氧推进剂等。用硝化棉与硝化甘油作成的固体推进剂，又简称双基药。实际用的双基药，由于燃烧性能，工艺性能和力学性能的需要，还要加少量的其他组分，也不是双组分。在双基药中加入过氯酸铵，黑索今，奥克托今和铝粉等，可提高双基药的比冲，这种双基药称为改性双基药。在改性双基药中加入交联剂，如甲苯二异氰酸酯，或加其他的粘合剂和固化剂，使改性双基推进剂由热塑性变为热固性，这种改性双基药称为复合改性双基药，或交联高能双基药。

多组分推进剂，通常指由氧化剂、还原剂和粘合剂制成的推进剂，习惯上称复合固体推进剂，简称复合药。现代复合药，包括烟火药，改性双基药和复合改性双基药等都是在黑火药的基础上逐渐发展起来的。大概经过一千多年，氧化剂由硝酸钾增加了硝酸钠、硝酸铵、氯酸钾、过氯酸钾、过氯酸铵、黑索今和奥克托今等品种。还原剂由木炭改为镁粉、铝粉、硼粉、铍粉、铝镁合金粉、以及这些金属的氢化物等品种。粘合剂由无机硫磺发展为有机化合物，如萘、明胶、以及高分子化合物，如硝化棉、硝基聚醚醇、聚醚醇、液体聚硫、遥爪丁羧、丁腈羧和丁羟等液体聚合物。再加上一些改进燃烧性能、工艺性能和力学性能方面的助剂，如燃速调节剂、压力指数调节剂、增塑剂、键合剂或偶联剂、固化剂、交联剂、链增长剂和防老剂或中定剂等。实际应用的复合固体推进剂配方，一般有近十个组分。

现代复合固体推进剂的名称，常以用的粘合剂来命名。如按粘合剂对热的作用来分，可分为热塑性和热固性两大类，具体见表1。

表1 现代复合固体推进剂用的粘合剂



热塑性固体推进剂：粘合剂的结构是线型的，受热变软，冷却变硬，是可逆的。如单基药，双基药，沥青药和聚氯乙烯药等。

热固性固体推进剂：粘合剂的结构是体型的或网状的，受热固化，是不可逆的。如聚硫药、聚氨酯药，丁羧药，丁腈羧药，丁羟药，以及复合改性（交联）双基药等。

现代复合固体推进剂是从热塑性固体推进剂发展到热固性固体推进剂。当前研究的重点已转到热固性固体推进剂方面。将热塑性和热固性固体推进剂作一比较：从结构上看，前者是线型的，受环境温度的影响较大，后者是体型的，受环境温度的影响较小，从使用角度看，体型结构的固体推进剂比线型结构的固体推进剂的力学性能好，永久形变小，不易出现冷流现象。因此，目前大型发动机装药，全用热固性固体推进剂，改性双基药也向交联方向发展。

热固性固体推进剂，按其力学性能来分，又可分为橡胶型和塑料型。目前广泛使用的热固性固体推进剂，绝大多数属于橡胶型，有较高的最大伸长率，并且在较宽的温度范围内（-50℃到70℃）最大伸长率变化很小。这个要求是很高的。从理论上讲，可用作固体推进剂的粘合剂的品种很多，但能满足这个要求的还为数不多。从这个意义上来说，现代复合固体推进剂的发展史，主要是粘合剂的发展史。提高固体推进剂的比冲，诚然是重要的，但必须建立在有很好的力学性能的基础上，它才能有使用价值。因此，如何提高复合固体推进剂的力学性能，特别是最大伸长率，始终是复合固体推进剂的重要研究课题。影响复合固体推进剂力学性能的因素很多，固体推进剂中的所有组分和其用量，几乎都有影响。但在固体含量一定时起决定作用的是粘合剂，包括固化剂、增塑剂、键合剂和链增长剂或交联剂等固化体系。

目前在实际应用的热固体的粘合剂中，按参加反应的官能团来分，主要有两大类：端羟基（包括巯基）低聚物，如液体聚硫、聚醚醇、丁羟和硝化棉（内有未硝化的羟基）等；和端羧基低聚物，如丁羧和丁腈羧等。从发展的趋势来看，端羟基低聚物用作热固性固体推进剂的粘合剂多于端羧基低聚物。

在实际应用的固化剂中，按参加反应的官能团来分，主要有三大类：二异氰酸酯化合物或其低聚物（如甲苯二异氰酸酯CTDI），异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)等；氮杂环化合物，有三氮杂环化合物（如MAPO）和二氮杂环化合物（如HX-752，BISA，MT₄和MAPO·HAC等）；以及环氧树脂，有双酚A环氧树脂（如618，634等）和对氨基苯酚环氧树脂（如0510）等。第一类是端羟基低聚物的主固化剂，第二和第三类是端羧基低聚物的主固化剂，以往多采用单一固化剂，近十多年来多采用复合固化剂。即这三类固化剂均可同时作为端羟基低聚物和端羧基低聚物的固化剂，所得到的固体推进剂的力学性能和工艺性能，均比用单一固化剂的好。实验证明：氮杂环化合物如MAPO是端羧基低聚物的良好固化剂，同时也是端羟基低聚物固化体系不可缺少的组分。氮杂环化合物在丁羟固体推进剂中是否参加反应，目前有两种看法：一种认为键合剂不参加固化反应；一种认为键合剂参加固化反应，各有实验根据。

增塑剂在固体推进剂中的作用，主要是改进工艺性能和高低温的力学性能。硝基增塑剂如A₃，三硝基丁烷以及含氟的增塑剂如FEFO等，还可减少氧化剂用量，并提高固体推进剂能量。碳硼烷增塑剂还可提高燃速。对增塑剂的要求是：熔点低，沸点高，与粘合剂有很好的相容性。对丁二烯型固体推进剂，如丁羟和丁腈羧固体推进剂，多用酯类化合物，如己二酸二异辛酯(DOA)，熔点为-70℃，沸点为214℃/5mmHg；癸二酸二异辛酯(DOS)，熔点为-55℃，沸点为258℃/4mmHg；以及壬酸异癸酯(IDP)，熔点为-80℃，沸点为150℃/2.5mmHg。对聚醚型聚氨酯推进剂，除了用酯类增塑剂，还常用硝基增塑剂。如A₃，三硝基丁

烷等。

键合剂在固体推进剂中的作用，有物理的和化学的两个方面，可改进固体推进剂的力学性能和工艺性能。从其结构来看，一端是亲油的，与粘合剂相联，一端是亲水的，与氧化剂和铝粉等相联。早期的文献，称它为表面活性剂，可降低反应物的粘度。近期的文献，也称它为偶联剂，可提高力学性能，增强粘合剂与氧化剂等固体物之间的粘结力。最常用的键合剂，多为胺基醇类化合物，如三乙醇胺，甲基二乙醇胺，二乙醇胺，二（2-羟基丙烷）苯胺（Isonol），以及这些胺基醇与三氟化硼的络合物；氮杂环化合物，如MAPO，MAPO·HAC，HX-752和BISA等；胺基醇与二元酸的化合物，如N-8聚合物，它是甲基二乙醇胺与癸二酸的反应物；氮杂环氧化磷与单元酸和二元酸等的反应物，如MT₄和MT₁等；以及多乙烯多胺与丙烯腈的反应物等。还有钛酸酯偶联剂和硅油等。键合剂，偶联剂和表面活性剂的用量一般都很少，在千分之几到万分之几之间。以往多用单一的键合剂，偶联剂和表面活性剂，近十多年来则采用复合的键合剂，偶联剂和表面活性剂。从实践得知：不同种类的键合剂、偶联剂和表面活性剂有协同效应。它们的种类、配比和用量选择恰当，可以显著改善固体推进剂的工艺性能和力学性能。

链增长剂和交联剂在固体推进剂中的作用，主要是改变粘合剂的官能度和官能度分布，或者说改变粘合剂的网状结构和交联度。因此，用三羟基聚醚醇作粘合剂，常加二元醇作链增长剂；在丁羟粘合剂中常加二元醇胺或三元醇胺作链增长剂和交联剂；在丁羧粘合剂中加二元酸或三元酸作链增长剂和交联剂。改变粘合剂的网状结构和交联度，也可用改变固化剂的官能度的办法来达到。从实践和理论得知：粘合剂的官能度和官能度分布，或粘合剂的网状结构和交联度调整合理，选择恰当，可使固体推进剂的力学性能，工艺性能和重现性得到显著改善。

三、从黑火药到现代化学推进剂

从黑火药到现代化学推进剂，经历了一千多年，在火药（推进剂）品种方面，由单一的黑火药已发展到近百种。从单组份推进剂发展到多组份推进剂；从固体推进剂发展到液体推进剂，从烟火药发展到单基药，双基药，改性双基药，复合改性双基药和复合药。目前，在复合药中加入硝基化合物，炸药，如黑索今和奥克托今等；在改性双基药和复合改性双基药中有过氯酸铵、铝粉、炸药、如黑索今和奥克托今等，还有粘合剂、固化剂和交联剂；使复合药和复合改性双基药的区别越来越小。由于战术要求，现代固体推进剂逐渐由有烟向无烟或少烟发展，硝胺固体推进剂已成为重要的研制对象。

在原材料方面，由黑火药用的三种原材料已发展到数百种或近千种。由固体氧化剂（硝酸钾）、还原剂（木炭）和粘合剂（硫黄）发展到液体的氧化剂（液氧）、还原剂（液氢）和粘合剂（液体聚合物，如丁羟）；由无机氧化剂、还原剂和粘合剂发展到有机氧化剂、还原剂和粘合剂；由单一型的氧化剂、还原剂和粘合剂发展到复合型的氧化剂、还原剂和粘合剂。为了提高和改善化学推进剂的工艺性能、力学性能、燃烧性能和老化储存性能，在推进剂配方中常加各种助剂，如抗冻剂、固化剂、增塑剂、链增长剂、交联剂、键合剂、燃速调节剂和防老剂等。为了使化学推进剂的各项性能有较好的重现性，要求原材料的规格标准化，这是一项很重要的工作。

在能量方面，提高现代化学推进剂的比冲一直是化学推进剂和火箭发动机设计工作者的

重要研究课题。从黑火药的比冲（实测约 $784\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ ）到复合药（约 $2421\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ ），改性双基药（约 $2470\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ ），硝酸酯聚醚药（NEPE）（约 $2518\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ ），以及液氧液氢推进剂（约 $3874\text{N}\cdot\text{s}/\text{kg}$ ），大约提高3到5倍。

在工艺方面，由黑火药的混合造粒，用水磨细晾干，以及压制成型工艺已发展到近代固体推进剂的混合造粒，溶剂蒸发，挤压成型，真空捏合，脱气，然后加压浇注成型工艺，以及近代液体推进剂的预包覆工艺，说明化学推进剂现有的制造工艺和技术已日趋完善和成熟。目前正在探索新的工艺和技术，使近代化学推进剂，特别是固体推进剂的各项性能指标有更好的重现性。

在力学性能方面，从黑火药到现代复合固体推进剂，的确有质的飞跃。黑火药的可加工性能差，力学性能也不好，批与批之间，也不易重现。所以，最原始的固体火箭，用黑火药作推进剂，它的飞行弹道很难控制，准确度也不如有来福线的火炮，这就是固体火箭发展速度慢，经历时间长的重要原因。现代固体推进剂，无论是烟火药、双基药、改性双基药和复合药，都有比较好的力学性能，满足了各种固体火箭导弹飞行的要求，可准确控制，成功率可达到98%以上。这是固体火箭导弹重新迅速发展的重要关键。从这点上讲，固体推进剂的发展史，重点是研究如何提高固体推进剂的力学性能的历史。尽管现代固体推进剂的力学性能已能较好地满足各种固体火箭导弹的要求。但进一步提高和改进固体推进剂的力学性能，使其有很好的重现性，以及探求力学性能和其他使用性能更好的固体推进剂，仍然是今后固体推进剂的重点研制方向。

在燃烧性能方面，液体推进剂和固体推进剂都作了大量的研究工作。不稳定燃烧已基本查明，并找出控制的办法，这是火箭导弹飞行正常和安全的重要保证。在现代固体推进剂中添加金属粉，如铝粉、镁粉和硼粉等，均可改善燃烧性能，克服不稳定燃烧，调节燃速，还可降低燃速的压力指数和提高能量。它已成为固体推进剂不可缺少的组分。改进现代化学推进剂燃烧性能的添加剂，研制效率更高的燃速调节剂，以及查明其燃烧机理等，仍是现代化学推进剂的重要研究内容。

在安全方面：从黑火药到现代化学推进剂在制造、储存和运输的过程中始终是注意的重要问题。对不安全的因素已逐渐明了，近十年来发生大的燃烧爆炸事故，已明显减少。但火药的安全是有条件的，不安全是绝对的。因此研究火药的不安全因素，查明火药产生燃烧爆炸的原因或机理，防止偶然或意外事故发生，建立安全措施或安全标准（等级），以往已作了不少工作，今后仍要进一步加强研究。

在降低成本方面，从黑火药开始到现代化学推进剂都是非常注意的。希望研制出价廉物美，各项性能稳定，重现性好，能量高，毒性小，又安全的新的现代化学推进剂。

总之，继承祖国科学遗产，依靠我国科技力量，进一步发展现代化学推进剂，使我国在这一领域内重新达到世界先进水平，是可以实现的。

were (related to) the residual styrene content in propellant, and styrene volatilization was considered as the major factor which effected propellant initial storage-mechanical properties. According to the experimental results, the conclusion could be made that the propellant formulas without styrene would remarkably improve the storage-mechanical properties.

Keywords: Hydroxy terminated polybutadiene propellant, Additive of solid propellant, Propellant aging, Mechanical test

BLACK POWDER AND MODERN CHEMICAL PROPELLANTS

Yao Guocui

Abstract

A discussion on the important roles of three main components of black powder in the development of the modern chemical propellants is presented in this paper. Black powder is the original composite propellant. The modern chemical propellants, either liquid or solid, are regarded as the further development and extension of black powder. The general trend of development of the modern composite propellants in future are briefly discussed.

Keywords: Black powder, Composite propellant, Oxygen poor rich-fuel propellant, Double-bass propellant, Review

EDITING AND DATA ANALYSIS SYSTEM FOR INLET DYNAMIC PRESSURE DISTORTION

Liang Dewang Zhang Shiyang

Abstract

Inlet/engine compatibility is very important for developing a new aircraft. A usual way of compatibility test is to measure the inlet instantaneous pressure distortions and find the peak value, and then to compare it with the allowable value of engine. In this paper, the editing and data analysis system for inlet dynamic pressure distortion is depicted. By increasing data sampling frequency, the described method might be useful in inlet/engine compatibility test.

Keywords: Engine inlet, Flow distortion, Measuring method, Data statistics